## **SKIN COSMETIC**

Patent number:

JP60161912

**Publication date:** 

1985-08-23

Inventor:

OGAWA TADATAKE; ABE TAKASHI

Applicant:

KANEBO LTD

Classification:

- international:

A61K7/00

european:Application number: 1

A61K8/63 JP19840018134 19840201

Priority number(s):

JP19840018134 19840201

Report a data error here

### Abstract of **JP60161912**

PURPOSE:A skin cosmetic having excellent improved effect on chapped skin and improving effect on kerain, providing skin with soft feeling, making skin tender, obtained by blending a base with a water-soluble salt of dehydroepiandrosterone. CONSTITUTION:A cosmetic containing 0.001-1.0wt% based on total amount of a water-soluble salt (e.g., Na salt, ammonium salt, or monoethanolamine salt) of dehydroepiandrosterone. This cosmetic can provide skin with good feeling and moisture retaining effect when it is applied to the skin. A cream base, lotion, pack base, etc. may be cited as a cosmetic base to be applied.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

# 特開平6-16912

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51) lnt.Cl. <sup>5</sup> C 0 8 L 67/02 C 0 8 K 3/22 5/526 // (C 0 8 L 67/02 101: 04	識別記号 LNZ KJR KKD	庁内整理番号 8933-4 J 7242-4 J 7242-4 J 7242-1 J	T 引	<b>字譯</b> 4	技術表示箇所 活動でである。 活動でである。 活動でである。 活動である。 には、 には、 には、 には、 には、 には、 には、 には、 には、 には、
			<b>番宜胡水</b>	木明水	- 明水県の数2(主 8 貝) 取終貝に航く
(21)出願番号	特願平4-173192		(71)	出願人	000003159
					東レ株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)6	₹30日			東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
			(71) 出	出願人	592150033
					イーストマン コダック カンパニー
					アメリカ合衆国、 テネシー、 キングス
					ポート(番地なし)
			(72) §	芒明者	興田 清已
					愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
			(7.4) (	D. THE I	レ株式会社名古屋事業場内
			(74)1	(连人	弁理士 小川 信一 (外2名)
					最終頁に続く
			1		<b>我感到飞机</b> (

## (54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

### (57)【要約】

【構成】 ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂に平均分子量3000以上の有機臭素化合物2~30重量%、アンチモン化合物1~20重量%、多官能エポキシ0.05~5重量部、特定のエラストマー0.5~20重量%、さらに必要に応じて特定の有機ホスファイトまたはホスホナイト化合物0.05~1重量部含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【効果】 耐熱性、難燃性が良好でかつ成形時の滞留安定性、流動性が優れるとともに成形品のピン圧入強度が優れる。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)テレフタル酸残基と1,4-シクロ ヘキサンジメタノール残基とが結合した繰返し単位がポ リマー中の80モル%以上を占め、固有粘度が0.5~ 2. 0であるポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレ ート系ポリエステル樹脂、(b) 平均分子量3000以 上の有機臭素化合物、全組成に対して2~30重量%、 (c) アンチモン化合物、全組成に対して1~20重量 %、(d) 多官能エポキシ化合物、全組成に対して0. 不飽和カルボン酸アルキルエステルとの共重合体から 実質的になるエラストマー、全組成に対して0.5~2 0 重量%からなることを特徴とするポリエステル樹脂組

【請求項2】 少なくとも1つのP-O結合が炭素数6 から30の芳香族基と結合している有機ホスファイトま たはホスホナイト化合物をさらに全組成に対して0.0 5~2重量%添加したことを特徴とする請求項1記載の ポリエステル樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、難燃性が良好 でかつ成形時の滞留安全性、流動性が優れるとともに成 形品のピン圧入強度が優れる組成物に関するものであ る。

#### [0002]

【従来の技術】ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタ レート (PCT) は機械的性質や耐薬品性に優れること に加え、ポリプチレンテレフタレート (PBT) やポリ られている熱可塑性ポリエステル樹脂に比べて熱変形温 度が高いことから最近、耐熱性の要求される電気・電子 機器部品、自動車部品および機械機構部品などの用途に 対して展開が期待されている。特に、電気・電子用途に 対して樹脂材料を使用する際には、UL規格に規定され る難燃性を満足することが必要であり、さらに電子コネ クターなどの分野においては、難燃性を付与した際にも 良好な機械的特性をもつことは言うまでもなく、コネク ターをアセンブリーする際にピンを圧入することが多い ため、充分なピン圧入強度をもつことが要求されてい 40 る。

【0003】しかしながら、PCTは成形時に重合度が 低下しやすいことから、機械物性が短時間の成形滞留で 低下してしまうという問題点を有しているため、成形材 料としては実用化が困難であり、特に難燃組成にした場 合にその傾向が特に強かった。また、PCTは钢性が低 いため、高いピン圧入強度を必要とするコネクターなど に用いるのが困難であった。

【0001】前者の問題の解決に対しては、同様なテレ

ートなどに対してエポキシ化合物などを添加する方法が 提案されている。また、PCTの滞留安定性を改良する 方法としては3方に分岐したフェノール系エポキシ化合 物、3官能性イソシアヌル酸アリル化合物を添加する方 法(特開昭63-221159号公報)、フェノキシ樹 脂を添加する方法(米国特許第4,837,254号明 細書)、グリシジルエーテルエステル化合物を添加する 方法(特開平3-9948号公報)が提案されている。

2

【0005】さらに、類似のポリマーに対しての難燃化  $0.5 \sim 5$  重量%、および(e)  $\alpha - \pi$ レフィンと $\alpha$ ,  $\beta$  10 については、デカプロモジフェニルエーテルなどの低分 子量難燃剤を添加する方法や、比較的分子量の高い臭素 化ポリカーポネートや臭素化エポキシなどを添加する方 法などが提案されている。また、PCT系共重合ポリマ ーとポリカーボネートのプレンド物に安定剤を添加する 方法(特開昭62-270653号公報)、PCT系共 重合ポリマーに熱安定剤を添加した加熱時に着色のない 成形品(公表公報平2-500033号公報)を得る方 法が開示されている。また、PCT系のポリマーの結晶 化速度を改良するためにエチレン系のエラストマーを添 20 加する事が提案されている(特開平2-53852号公 報)。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、エポキ シ化合物の添加などではPCTに用いた場合に見かけ上 の粘度低下は防止できる場合はあるものの、その際にも 機械物性は依然として低下し、PCTの滞留時の重合度 低下を真に防止して本来の高い機械物性を発現せしめる ことは困難であった。

【0007】さらに、オリゴマー型の難燃剤はUL規格 エチレンテレフタレート (PET) などの従来から用い 30 を満足する難燃化は容易に達成されるものの、成形品の ウェルド強度は低下し、実用に耐える成形品を得ること は困難であった。また、従来公知のエラストマーを添加 する事によってもピン圧人強度などの滞留時の物性低下 に敏感に影響される特性を大きく改良する事はできなか

> 【0008】また、従来公知の安定剤を添加するだけで も、十分な滞留安定性を得ることはできなかった。本発 明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、PC Tに特定の分子量の難燃剤を添加し、アンチモン化合物 を特定量添加し、特定量の多官能エポキシ化合物を添加 し、さらに特定のエラストマーを添加し、必要に応じて さらにりん系の化合物を添加することにより、耐熱性、 **難燃性が良好で、成形時の滞留安定性、流動性が優れる** とともに、成形品のピン圧入強度が著しく向上した組成 物が得られることを見出し、本発明に到達した。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、 (a) テレフタル酸残基と1, 4-シクロヘキサンジメ タノール残基とが結合した繰返し単位がポリマー中の8 フタル酸系ポリエステルであるポリエチレンテレフタレ 50 0モル%以上を占め、固有粘度が0.5~2.0である ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート系ポリエ ステル樹脂、(b)平均分子量3000以上の有機臭素 化合物、全組成に対して2~30重量%、(c)アンチ モン化合物、全組成に対して1~20重量%、(d)多 官能エポキシ化合物、全組成に対して0.05~5重量 %、および(e)  $\alpha$  - オレフィンと $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和カル ボン酸アルキルエステルとの共重合体から実質的になる エラストマー、全組成に対して0.5~20重量%から なることを特徴とするポリエステル樹脂組成物を提供す るものであり、さらに特定の有機ホスファイトまたはホ 10 スホナイト化合物を含有したことを特徴とするポリエス テル樹脂組成物を提供するものである。

【0010】本発明におけるポリシクロヘキサンジメチ レンテレフタレート系ポリエステルの製造方法は特に限 定されるものではないが、例えば有機チタン化合物など の触媒の存在下もしくは非存在下において、テレフタル 酸またはその低級アルキルエステルと1、4-シクロへ キサンジメタノールを重縮合して得る方法が挙げられ る。重合条件としては例えば米国特許第2,901,4 6 6 号明細書に記載された条件などが適用され得る。

【0011】ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレ ート系ポリエステルの酸成分またはジオール成分を20 モル%以下、好ましくは10モル%以下の範囲で、イフ ソタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカル ポン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナ フタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、4,4'-ピフェニルジカルボン酸、2,2'-ピフェニルジカルボ ン酸、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-エ タン、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン 酸、セパシン酸、ドデカンジオン酸、オクタデカンジカ 30 ルポン酸、ダイマー酸および1, 4-シクロヘキサンジ カルボン酸などの他のジカルボン酸またはエチレングリ コール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオ ール、1、6-ヘキサンジオール、1、8-オクタンジ オール、1,10-デカンジオール、1,3-シクロへ キサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノ ールおよび2, 2-ビス(2'-ヒドロキシエトキシフェ ニル)プロパンなどの他のジオールで置換したものも用 いることができる。

【0012】本発明で使用するポリシクロヘキサンジメ 40 チレンテレフタレート系ポリエステルの1,4-シクロ ヘキサンジメタノール残基の一部であるシクロヘキサン 環は、シス構造とトランス構造の比率であるシス/トラ ンス比(モル比)が60/40~10/90の範囲にあ ることが好ましく、より好ましくは50/50~15/ 85、さらに好ましくは40/60~25/75の範囲 である。シスノトランス比が60/40以上の場合、ポ リエステルの融点が低くなるため耐熱性の必要な用途に 対して適用することが困難であり、一方10/90未満

温度と成形温度の差が小さくなり、本発明の技術をもっ てしても成形時の滞留安定性の改良が困難となる。

【0013】本発明で使用するポリシクロヘキサンジメ チレンテレフタレート系ポリエステルはo-クロルフェ ノール溶液を25℃で測定したときの固有粘度が0.5 ~2. 0dl/gであり、好ましくは0. 5~1. 0dl/ gのものが望ましい。ポリシクロヘキサンジメチレンテ レフタレート系ポリエステルの固有粘度が0.5dl/g 未満の場合、機械的性質が低く、一方、2.0dl/gを 越えた場合には成形性が不良となる傾向がある。

【0014】また、ポリシクロヘキサンジメチレンテレ フタレート系ポリエステルの末端カルポキシル基量は、 エポキシ化合物添加前の値で100当量/108g-ポ リマ以下、望ましくは30当量/106g-ポリマ以 下、さらに望ましくは15当量/106g-ポリマ以下 であることが望ましい。ポリシクロヘキサンジメチレン テレフタレート系ポリエステルの末端カルポキシル基量 は、例えばAnal. Chem., 26. 1614-1616 (1 954) に記載されているH. A. Pohlの方法を用いて測 20 定することができる。

【0015】本発明における平均分子量3000以上の 有機臭素化合物とは分子中に臭素原子を有し、平均分子 量が3000以上、好ましくは5000以上であり、特 に臭素含有量30重量%以上のものが好ましい。具体的 には臭素化エポキシ化合物あるいは臭素化フェノキシ化 合物(例えば、臭素化ビスフェノールAとエピクロルヒ ドリンとの反応あるいは臭素化エポキシ化合物と臭素化 ピスフェノールAとの反応によって製造されるジェポキ シ化合物や臭素化エポキシオリゴマ、臭素化エポキシポ リマ、臭素化フェノキシポリマー)、ポリ(臭素化ベン ジルアクリレート)、臭素化ポリフェニレンエーテル、 臭素化ピスフェノールA/塩化シアヌル/臭素化フェノ ールの縮合物、および臭素化ポリスチレン(線状タイプ および架橋タイプ)、臭素化ポリカーボネート(例えば 臭素化ビスフェノールAを原料として製造されたポリカ ーポネート) などのハロゲン化されたポリマやオリゴマ あるいはこれらの混合物で平均分子量3000以上のも のが挙げられる。なかでも、臭素化フェノキシ、臭素化 ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルが好まし く使用できる。

【0016】これらの分子量3000以上の有機臭素化 合物の添加量は全組成に対して2~30重量%、好まし くは7~20重量%である。添加量が2重量%未満では 難燃性が充分ではなく、30重量%を越えると組成物の 機械特性が低下する傾向を示すため好ましくない。本発 明に使用するアンチモン化合物とは、平均分子量300 0以上の有機臭素化合物と併用することにより、相乗的 に難燃性を向上せしめる。かかるアンチモン化合物とし ては各種のものが使用できる。具体的には3酸化アンチ の場合、ポリエステルの融点が高くなりすぎるため分解 50 モン、4酸化アンチモン、5酸化アンチモン、アンチモ

5

ン酸ソーダ、りん酸アンチモンなどが挙げられ、好ましくはアンチモン酸ソーダ、とりわけ550℃以上の高温で熱処理した実質無水のアンチモン酸ソーダが特に好ましい。

【0017】本発明におけるアンチモン化合物の添加量は全組成に対して1~20重量%、好ましくは2~10重量%であり、1重量%未満では、アンチモン化合物の併用による難燃効果が充分でなく、20重量%を越えると機械的特性が損われる傾向を示すため好ましくない。さらに好ましくは添加した難燃剤中の臭素2~5原子に 10対してアンチモン化合物中のアンチモン1の割合で加えるのが良い。

【0018】 本発明に使用するエポキシ化合物は1つの 分子中にエポキシ基を2つ以上含む化合物である。エポ キシ基の数が1つの場合にはPCTのカルボキシル基の 減少により加水分解による分子量低下は減少するものの 本発明の主目的である成形時の滞留安定性の向上には効 果が充分でないため好ましくない。また、エポキシ基が 2つの場合には滞留時の安定性を向上させるためにはよ り官能基数の多いエポキシ化合物の場合に比較して多量 20 添加する必要が有るため、少量の添加で効果を発現させ るためには3官能以上、特に3から5官能のエポキシ化 合物を用いることが望ましい。従来公知のポリエステル 樹脂、たとえばPBTやPETでは一般に3官能以上の エポキシ化合物を添加した場合には、著しい架橋反応が 起こり、増粘、ゲル化のために成形性、物性が悪化する 場合が多かった。逆にこのような増粘を利用して、射出 成形以外の用途である、押出し成形、プロー成形に用い られてきた。本発明のPCTの場合には従来のPBTや PETと異なり、溶融成形温度では分解速度が速いた 30 め、多官能エポキシ化合物を用いた方が有効に滞留時の 物性低下を少なくすることができ、従来のポリエステル 樹脂とは挙動が大きく異なる。

【0019】具体的なエポキシ化合物の例としては、 1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、 ポリアルキレングリコールのような脂肪族のジオールの ジグリシジルエーテル、ソルビトール、ソルビタン、ポ リグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロー ル、グリセロール、トリメチロールプロパンなどの脂肪 族ポリオールのポリグリシジルエーテル、シクロヘキサ 40 ンジメタノールなどの脂環式ポリオールのポリグリシジ ルエーテル、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン ジカルポン酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン 酸などの脂肪族、芳香族の多価カルボン酸のジグリシジ ルエステルまたはポリグリシジルエステル、レゾルシノ ール、ピス- (p-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ピス-(p-ヒドロキシフェニル) プロパン、トリ スー (p-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス (p-ヒドロキシフェニル) エタンなど

グリシジルエーテル、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルトルイジン、N, N, N', N', N' ーテトラグリシジルーピスー (p-アミノフェニル) メタンのようにアミンのN-グリシジル誘導体、アミノフェノールのトリグリシジル誘導体、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、オルソクレゾール型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシが挙げられる。

【0020】これらの中で特に効果の高いものは、脂肪 族ポリオールのポリグリシジルエーテル、トリスー(p ーヒドロキシフェニル)メタンのトリグリシジルエーテ ル、1,1,2,2ーテトラキスー(pーヒドロキシフ ェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル、トリグリ シジル トリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌレ ートが優れ、好ましく用いることができる。

【0021】また上記に含まれるモノマータイプのエポキシはモノマーだけではなく、エポキシ基が縮合して生成したオリゴマー、ポリマーの形であるいはこれらの混合物の形で添加してもよい。縮合物の重合度は望ましくは $1\sim20$ 、より望ましくは $1\sim10$ である。また、異なる種類のエポキシを混合して使用しても差し支えない。

【0022】本発明に用いられるエポキシ化合物の製造 方法は特に限定されるものではない。従来公知の方法、 例えば "Encyclopedia of Polymer Science & Engineer ing", John Willey & Sons, New York, O Epoxy Resin s の項、あるいはその引用文献に示される方法によって 製造することができる。本発明におけるエポキシ化合物 の添加量はポリエステル樹脂組成物の全量に対して0.  $05\sim5$ 重量%であり、好ましくは $0.1\sim3$ 重量%で ある。添加量が0.05重量%未満の場合、成形滞留安 定性、耐乾熱劣化性などの改良効果が小さく、一方、5 重量%を越えた場合にはポリシクロヘキサンジメチレン テレフタレート系ポリエステルの機械的性質を損なうた めいずれも好ましくない。また、エポキシ樹脂の中で、 グリシジルエステル型、N置換グリシジル誘導体の化合 物はグリシジルエーテル型のエポキシ化合物に比べて、 一般に反応性が高いため、グリシジルエーテル型のもの に比べ添加量を減らすことが好ましい。

【0023】また、エポキシ化合物の添加量としてはポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートに添加後、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートの末端カルボキシル基量が30当量/10°gーポリマー以下、望ましくは20当量/10°gーポリマー以下になるような割合で添加することが、成形流動性、滞留安定性、耐乾熱劣化性などの改良の点から好ましい。

 $2- \mathbb{C} X - (p-\mathbb{C} Y - \mathbb{C} Y - \mathbb{$ 

タクリル酸と炭素数1~8の1価のアルコールとのエス テルが好ましく用いられる。具体的にはメチル、エチ ル、プロピル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチ ルなどのエステルが挙げられる。適当なアルキルアクリ レート、アルキルメタクリレートの例としては、メチル アクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレ ート、プチルアクリレート、プチルメタクリレートであ り、とくにメチルアクリレート、エチルアクリレートが 好ましい。 $\alpha$ , β-不飽和カルポン酸アルキルエステル %が好ましく、10~50重量%がさらに好ましい。そ れ以外にも本発明の効果を阻害しない範囲であれば共重 合可能なピニル系のモノマーを共重合することが可能で ある。特にエラストマーのガラス転移温度を低下させる 効果を示す共重合成分が低温での靱性を向上させるため に好ましく用いることができる。

【0025】本発明におけるエラストマー成分の添加量 は全組成に対して0.5~20重量%であり、好ましく は1~10重量%である。添加量が0.5重量%未満で はポリマーの靱性改良効果が充分ではなく、また20重 20 量%を越える場合は熱変形温度を低下させる傾向を示す ため好ましくない。本発明の組成物において特定の難燃 組成にエポキシ化合物を添加し、さらに特定のエラスト マーを添加することにより滞留安定性、ピン圧入に対す る特性は大幅に改良されるもののさらに、下記に述べる りん系化合物を併用することによりさらに特性を向上で きるため、好ましい。本発明に用いられる有機ホスファ イトまたはホスホナイトは少なくとも1つのP-O結合 が芳香族基に結合しているものである。このような化合 物は化学式(1)、(2)で表わされる。

[0026]

$$R_{1}O - P < \frac{OR_{2}}{OR_{3}}$$
 (1)

ここで、R1、R2、R8 のうちの少なくとも1つは炭素 数6から30の芳香族基であり、その他のR1、R2、R 3 は水素、もしくは炭素数1から30の脂肪族基である。 る。

[0027]

$$R_4 - F < \frac{OR_5}{OR_6}$$
 (2)

ここで、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> のうちの少なくとも1つは炭素 数6から30の芳香族基であり、その他のR4、R6、R 6 は水素、もしくは炭素数1から30の脂肪族基であ る。

【0028】このような化合物の具体例としては次のも のを挙げることができる。トリス(2,4-ジーt-プ チルフェニル) ホスファイト、テトラキス(2, 1-ジ -t-プチルフェニル)4,4'-ピフェニレンホスフォ 50

ナイト、ピス (2, 4-ジ-t-プチルフェニル) ペン タエリスリトールージーホスファイト、ピス(2, 6-ジー t ープチルー4 ーメチルフェニル) ペンタエリスリ トールージーホスファイト、2,2-メチレンピス (4, 6-ジ-t-プチルフェニル) オクチルホスファ イト、4、4° ープチリデンーピス(3 ーメチルー6 - t **ープチルフェニルージートリデシル)ホスファイト、** 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホ スファイト-5-t-プチル-フェニル) プタン、トリ のエラストマーに対する共重合量としては5~60重量 10 ス (ミックスドモノおよびジーノニルフェニル) ホスフ ァイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンピス(フェニルージアルキルホス ファイト) などが挙げられ、トリス (2, 4-ジーt-プチルフェニル) ホスファイト、2, 2-メチレンピス (4, 6-ジ-t-プチルフェニル) オクチルホスファ イト、ピス(2、6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェ ニル)ペンタエリスリトールージーホスファイト、テト ラキス(2,4-ジ-t-プチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンホスホナイトなどが好ましく使用できる。

> 【0029】本発明において、これらの特定の有機ホス ファイトまたはホスホナイト化合物は1種または2種以 上併用して使用する事が可能であり、ポリエステル樹脂 組成物全量に対してその含有量は0.05から2重量 %、好ましくは0.1から1重量%、さらに好ましくは 0. 1から0. 5である。0. 05重量%以下ではエポ キシによる分岐を抑える効果、滞留安定性を向上させる 効果などが充分ではなく、2重量%以上ではポリエステ ルの滞留安定性を低下させるため好ましくない。

【0030】多官能エポキシ化合物等を含む組成にさら 30 に特定のりん系化合物を添加することにより、なぜ滞留 時の物性低下が大幅に向上されるのかは今後の研究を待 たなければならないが、りん化合物を添加することによ り、添加しない場合に比べて分岐構造の生成が抑制され ており、このことが単にエポキシ化合物などを添加した 場合に比べて滞留安定性が大幅に向上することと相関し ているのではないかと考えられる。りん化合物の添加を 行った場合にはエポキシ化合物などを添加しただけの場 合に比べ、結晶化速度の低下が少なくなる効果が認めら れるが、これもりん化合物の添加により分岐構造の生成 40 が抑制されたためである可能性が高いと考えられる。

【0031】本発明の構成に当っては、(a) PCT系 ポリエステル、(b)分子量3000以上の有機臭素化 合物、(c)アンチモン化合物、(d)多官能エポキシ 化合物、(e)  $\alpha$  - オレフィンと  $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和カルボ ン酸アルキルエステルとからなるエラストマーを含むこ とが必要でありこれらを含むことによって初めて本発明 の目的を達する事ができる。本発明の組成物に対してさ らに、特定のりん系化合物を含有することにより、さら に滞留安定性を飛躍的に向上できるため好ましい。

【0032】本発明組成物に対して本発明のエポキシ化

合物とともに、他のエポキシ化合物、オキサゾリン化合 物、カルボジイミド化合物およびアジリジン化合物など のポリエステルの耐加水分解性をさらに向上せしめるよ うな化合物を併用せしめてもよい。本発明に対して強化 充填剤を用いることにより、剛性、耐熱性等がさらに向 上するため好ましい。好ましい強化充填剤とは繊維状、 粒子状あるいはフレーク状の充填剤を意味し、例えば、 ガラス繊維、ガラスピーズ、ガラスフレーク、炭素繊 維、セラミックスファイパー、アスペスト、ワラステナ イト、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライ 10 ト、ペントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ 酸、長石粉、チタン酸カリ、シラスパルーン、炭酸カル シウム、炭酸マグネシウム、硫酸パリウム、酸化カルシ ウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニ ウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイ トおよび白土などが挙げられ、これらは2種以上を併用 することもできる。またこれら強化充填剤の中でも特に ガラス繊維、ガラスピーズ、ワラステナイト、マイカ、 クレーおよびタルクが好適であり、特にガラス繊維、ガ ラスピーズが好ましく用いられる。

【0033】ガラス繊維の繊維径は2から20 µmが好 ましく、特に好ましくは6から15μmである。ガラス 繊維の長さはポリマー中に分散した状態で平均長が0. 05から1mm程度、特に0.1mmから0.5mmの間にあ ることが好ましい。本発明の組成物は、本発明の目的を 損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば酸化防止剤、 紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、雛形剤、染料および顔 料を含む着色剤、核化剤および難燃剤などの少なくとも 1種をさらに含有することができる。

【0034】また、少量の他の熱可塑性樹脂(例えばポ 30 リエチレン、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、 ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプチレンテレフ タレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリ エーテルエーテルケトン樹脂、液晶ポリエステル樹脂、 ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポ リフェニレンオキサイドなど)、熱硬化性樹脂(例えば フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シ リコーン樹脂、エポキシ樹脂など)および軟質熱可塑性 樹脂(例えばエチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリエス テルエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマ 40 入し、角穴のうち割れの発生したものの数を調べた。 ー、エチレン/プテン-1共重合体など) などを含有す ることもできる。

【0035】本発明組成物の製造方法は特に限定される ものではないが好ましくは、ポリシクロヘキサンジメチ レンテレフタレート系ポリエステルの融点以上において ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート系ポリエ ステル、特定の有機臭素化合物、アンチモン化合物、エ

ポキシ化合物、エラストマーおよび必要に応じてりん系 化合物、さらにその他の添加剤を押出機を用いて均一に 溶融混練する方法が挙げられる。

【0036】得られた組成物は、通常公知の射出成形、 押出成形などの任意の方法で成形できる。本発明の組成 物から得られた成形品は優れた耐熱性、機械的性質や耐 薬品性を有しており、電気・電子部品、自動車部品、機 械部品などの精密機器部品等種々の用途に使用すること ができる。

#### [0037]

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳述する。 なお実施例中の部数は全て重量基準である。

実施例1~5,比較例1~5

シクロヘキサンジメタノール残基のシス/トランス比= 35/75、固有粘度0.82、未端カルポキシル基量 21当量/100gーポリマーであるポリシクロヘキサ ンジメチレンテレフタレート(PCT)に対して、チョ ップドストランドタイプのガラス繊維(10μmφ、長 さ3mm) 30重量%、アンチモン酸ソーダ6重量%、下 20 記有機臭素化合物、 (A-1)~(A-4)、エポキシ 化合物 (B-1)~(B-4)、エラストマー (C-1)~(C-2)、およびりん化合物(D-1)~(D -3) を表1に記載のようにVブレンダーを用いてドラ イプレンドした後、300℃に設定した2軸スクリュー 押出機を使用して溶融混練、ペレタイズし樹脂組成物を 得た。また、組成物を5オンスの射出容量を有する射出 成形機に供し、加工温度300℃、金型温度120℃、 成形サイクル (射出時間/冷却時間/中間時間)、10 /15/10秒(成形サイクル(イ))、および10/ 15/100秒 (成形サイクル(ロ)) で成形を行い、 1/8"の引張試験片を得た。

【0038】 これらの試験片についてASTM D63 8に従い引張り試験を行い、引張り強度を評価した。ま た、成形サイクル(イ)でUL燃焼試験片(1/16" ×1/2"×5") を成形しUL94規格に従い、垂直 燃焼試験を行った。また、射出成形条件(イ)で1.3 mピッチで1.5m×1.5mの角穴が10個付いた、 厚さ3㎜のピン圧入試験片を得た。得られた試験片を用 いて、1.6mm×1.6mmの黄銅製角棒を角穴に各々挿

【0039】また、成形性を評価するために縦80mm、 横30㎜、深さ20㎜、肉厚2㎜の小箱を、金型温度1 30℃で成形し、成形品が成形可能な最少の成形サイク ルを求め、ハイサイクル性を評価した。結果を表1に示

[0040]

12

<b>英</b> ]														
	有機與	有機臭素化合物	多同能	多官能エボキングルクトの	エラストマ	1	有識りん紫ル	<b>大部</b>	EQ	成形サイクル (イ)	7 (3)	成形4师(口)	成分長形サイクラ	
			2	2			2		#W#	引張執度	む圧入割れ		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	
	複数	重量%	資整	重量%	養	面量%	獭	重量%	85	Ď	33	CE / ES	<b>B</b>	11
実施例1	A-1	17	B-1	0.5	ر د	2	D-1	0.25	V-0	1510	0	1410	18	
実施例2	A-3	17	B-2	0.5	Z-3	5	D-2	0.25	0-A	1520	0	1380	Ø	
実施例3	A-1	17	8-3	0.5	2-3	2	P-3	0.25	0-A	1520	0	1420	17	
实施例4	A-3	17	8-4	0.5	<u>۲</u>	5	교	0.25	0-A	1500	0	0121	ន	
美施例5	A-1	17	B-1	0.5	2	5	1	ı	0- <b>A</b>	1490	0	0521	æ	
五菱型1	A-1	17	B-1	0.5	ì	1	P.I	0.25	0-4	1450	8	1330	18	
比較12	A-1	17	B-1	0.5	ı	1	-	1	0- <b>A</b>	1340	9	1120	31	
比数别3	4-2	17	B-4	0.5	C-3	ഹ	D-3	0.25	V-0	1310	4	0721	13	
五数型4	A-3	17	1	1	C-2	5	P.I	0.25	0- <b>h</b>	1420	2	88	83	
LEANING S	A-4	17	B-4	0.5	C-1	5	D-3	0.25	V-0	1320	3	0901	35	
を 変数 A A A A B B B B B B B B B B B B B B B B	-2T	トゥリント インス	リグロモスチレン、 リブロモスチレン、 フェノキシー フェノキシー ・2, 2, -デト ・1, ジジル・トリス エリスリトールテ	が ポリトリブロモスチレン、分子量2000 東赤化フェノキシ機師、分子量2000 真象化フェノキシ機師、分子量2000 い。 い。 トリスー(ロードロキシフェニル)メタンのトリグリシジルエーテル ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル	1507 1200 1000 1000 1000 1000 1000 1000 10	ドロキシ (エチル) ソのトリ	/フェニル イソシア /ダリシジ	ンサン マントーン カーコボ	07.1.3 7.1.3	'ェニル) エタンのテトラグリシジルエーテル 'ソシアヌレート 'リシジルエーテル	レエーゲル			
ようないない。	2: 7.4: 2: 7.4:	アンノン	FN79	: エチレン/エチルアクリレート共順合体: :エチレン/エチルアクリレート共通合体	電鉄	エチルブエチルブ	7116	エチルアクリレートの共重合量30重量%、 エチルアクリレートの共重合量20重量%、	(6-1130) (6-1130)	である。	MFR=20 (ASTM D1238) MFR=6 (ASTM D1238)	<b>8</b> 8		12
が 1000 1000	アベル	(2, 4- 2-x+ 5+x(2)	・	(4, 6- 7-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-		ガイン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン	5 14 5 5 14	ケイン イケン スチン	イング・	(2, 4-y-1-y+y-4-x+ny+n) $xyyxyy1-n-y+xyy+1+$ $2-x+yyyxyy+1$ $4, 6-y-1-y+ny+ny+xyy+1$ $3+x(2, 4-y-1-y+ny+n)$ $-4, 4-xy+x+1$	7711			

[0041]

【発明の効果】本発明のポリエステル組成時から得られ る成形品は耐熱性、難燃性が良好でかつ成形時の滞留安 定性、流動性に優れるとともに成形品のピン圧入強度が 優れるため、電気・電子機器部品、白動車部品、機械・ 機構部品などとして有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C08L 63:00

8830-4 J

23:00)

7107-4 J

(72)発明者 大多和 英俊

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名占屋事業場内 (72)発明者 熊木 治郎

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名占屋事業場内